

SZÜCS LÁSZLÓ tanszékvezető adjunktus:

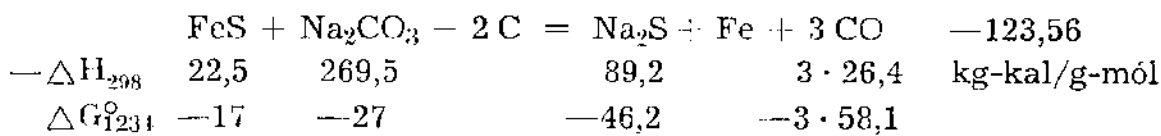
**A KÉNTLENÍTÉS TERMODINAMIKAI FELTÉTELEI  
A SIEMENS—MARTIN (S—M) ÉS LINZ—DOMNARWITZ (L—D)  
ACÉLGYÁRTÁSI ELJÁRÁSOKNÁL HAZAI MANGÁN SZEGÉNY  
ACÉLNYERSVAS ALAPANYAGOT FELTÉTELEZVE \***

Az acélnyersvas kéntelenítése már az acélgyártó kemencébe való bejutás előtt megkezdődik (Kohón kívüli kéntelenítés.) Természetesen ez a kéntelenítés folytatódik az acélgyártási fázis többi szakaszán is. A termodinamikai számításokat és feltételeket is a gyártási fázisoknak megfelelően fogom tárgyalni.

**I. Kohón kívüli kéntelenítés**

Az acélnyersvas kéntelenítését kohón kívül többféle vegyiannyaggal végezhetem el. Hogy megtudjam az összes használt anyagok közül, hogy melyik a legelőnyösebb, ezért kell termodinamikai vizsgálatokat folytatni. Ki kell számítanom a különböző kéntelenítési reakciók entalpiáját (H) és termodinamikai normál potenciálját ( $G_T^\circ$ ).

a) *Kéntelenítés szódával*



$$G_{1340}^\circ = -176500 = 4,375 \cdot 1500 \text{ K}^\circ \cdot \lg K$$

$$K = 10^{2,57} = \frac{{}^x\text{Na}_2\text{S} \cdot p_{\text{CO}}^3}{{}^x\text{FeS} \cdot {}^x\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot {}^x\text{C}}$$

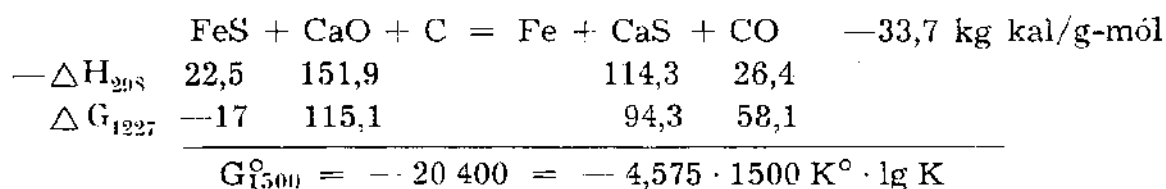
Itt természetesen minden tényező vasban oldott koncentrációt jelent!

\* A szerző által összeállított kivonat a Miskolci Nehézipari Műszaki Egyetem kohómérnöki fakultásán megvédett és a bíráló bizottság által elfogadott kohómérnöki diplomatervből.

E kéntelenítési formának az előfeltételei:

1. Legalább neutrális atmoszféra.
2. Szabad szilícium távoltartása.

b) *Kéntelenítés mésszel*



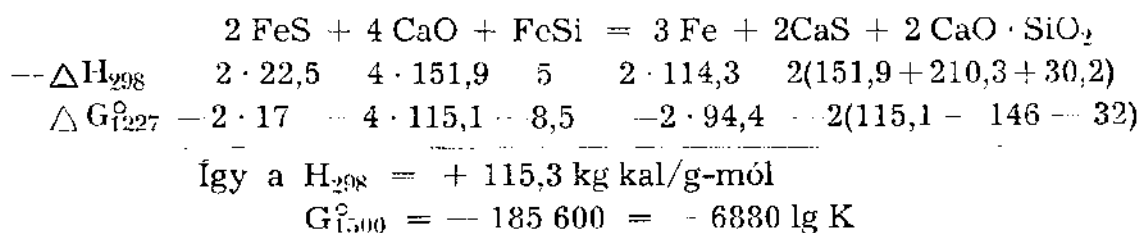
$$K = 10^{2,37} = \frac{{}^x\text{CaS} \cdot p_{\text{CO}}}{{}^x\text{FeS} \cdot {}^x\text{CaO} \cdot {}^x\text{C}}$$

E kéntelenítési formának az előfeltételei:

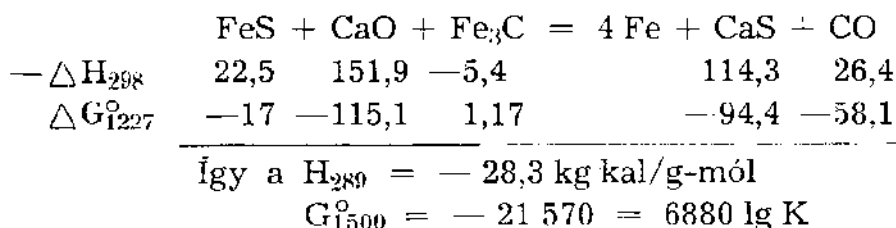
1. Legalább neutrális atmoszféra.
2. Redukáló anyag jelenléte (Si, C, Al, Mn).

Vegyük ezeket a lehetőségeket sorra:

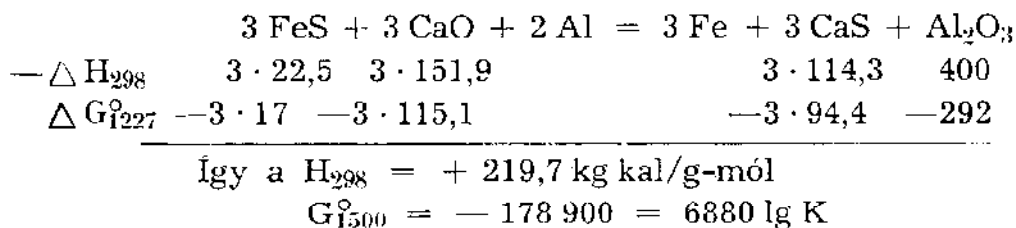
1. *Ferroszilícium jelenléte.*



2. *Ferrokarbon jelenlétében.*



3. *Alumínium jelenléte.*



#### 4. Magnézium jelenléte.

	$\text{FeS} + \text{CaO} + \text{Mg} = \text{Fe} + \text{CaS} + \text{MgO}$			
$-\Delta H_{298}$	22,5	151,9	114,3	144
$\Delta G_{227}^\circ$	-17	-115,1	-94,4	-103,1

$$\text{Így a } H_{298} = + 83,9 \text{ kg kal/g-mól}$$

$$G_{1500}^\circ = - 65\,400 = - 6880 \text{ lg K}$$

E termodinamikai számítások szépen bizonyítják a szódával való kéntelenítés kitűnő lehetőségét. (Hazánkban ennek megvalósítása természetesen nehézségbe ütközik az amúgyis magas szóda-importunk miatt!) A számítások továbbá azt is bizonyítják, hogy a szóda után az *égetett mésszel* (CaO) való kéntelenítés is sikeresen alkalmazható.

Az alábbi számításokkal igazolni kívánom termodinamikailag, hogy a kalciumoxiddal való kéntelenítés esetén mennyire hátrányos a szabad  $\text{SiO}_2$  tartalom és mennyire hálás a viszonylag magas CaO tartalom.

##### 1. A salak savanyú (szabad $\text{SiO}_2$ )

$$[\text{S}] = (\text{S}) + 27\,000 \text{ kg kal/kg atom}$$

$$\lg L_s = \lg \frac{[\text{S}]}{\text{S}} = \frac{6000}{T} = 3,56 - \frac{H}{4,575 \cdot T} = \frac{S}{4,575}$$

$$L_s = 10^{0,44} = 2,76\,1500 \text{ K}^\circ$$

$$4,575 \cdot 600 = 27\,000$$

##### 2. 10% CaO jelenlétében

$$[\text{S}] = (\text{S}) + 17\,500 \text{ kg kal/kg atom}$$

##### 3. 20% CaO jelenlétében

$$[\text{S}] = (\text{S}) + 13\,000 \text{ kg kal/kg atom}$$

##### 4. Cseh vasoxidból álló salak esetén

$$[\text{S}] = (\text{S}) + 12\,000 \text{ kg kal /kg atom}$$

$$\lg L_s = \frac{2620}{T} = 0,827$$

$$\lg L_s = 10^{0,9} = 7,93 \text{ (1500 K}^\circ)$$

$$4,575 \cdot 2620 = 12\,000$$

Látható tehát, hogy amikor a kén gramm atomnyi mennyiségében a fürdőből (szögletes zárójel) a salakrétegbe megy át (gömbölyű zárójel), akkor az entalpia-mennyiségek változnak. Amilyen mértékben csök-

ken az entalpia pozitivitása, olyan mértékben javul az átmenet, tehát ez a határfelületi reakció, mely legtöbbször diffúziós folyamat, a növekvő CaO jelenlétében megy mindjobban végbe.

## II. A kéntelenítés termodinamikája a S—M acélgyártás folyamán

### 1. A kénnek a fürdőben való viselkedése, valamint a fürdő és salak közti átmenet.

A kén a vasban a legtöbb esetben FeS alakban van jelen. Ez a vegyület 1190 C°-on  $5 \cdot 10^3$  kg-kal/kg-mól entalpia változás közben olvad meg. A vegyület állandó nyomáson vett mól-hője 411 C° és 1473 C° között az alábbiak szerint változik a hőmérséklettel:

$$C_p^{Fe} = 12,05 + 2,73 \cdot 10^{-3} \cdot \text{kg-kal/kg-mól-fok}$$

Az FeS képződési reakció termodinamikai normálpotenciáljának a hőmérséklettel való változását a:

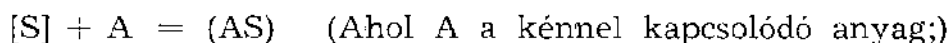
$$G_f^\circ = 22\,900 - 5,35 T \text{ kg-kal/kg-mól}$$

egyenlet fejezi ki. Általában a folyékony vas 36,5% FeS-t tartalmaz, ugyanis ennyit képes maximálisan oldani. Mivel a fürdő két fázisra, fürdő és salak fázisra oszlik, ezért ezek között megoszlik az FeS. A megoszlási hányados kénre nézve tehát:

$$L_s = \frac{(\text{FeS})}{[\text{FeS}]}$$

Ha a vastartalom nélküli salakok jól oldanak az FeS-t, akkor egyszerű salakhatással tudnánk jól kénteleníteni. Sajnos viszont, hogy csak FeO-ban igen dús salakoknak van jó FeS oldó képességük. Ez a megoldás igen nagy vasvesztéssel járna. Mivel a kohászati salakok  $L_s$  értéke legtöbbször kicsi, még 1600 C°-on is csak néhány tized, ezért a jó kéntelenítéshez az acélfürdő többszörös súlyát kitevő salak sem lenne elegendő.

A kéntelenítés egyik alapja, hogy nem oldható szulfidot képezzünk, és azt egy másik fázisba vigyük át. Ennek a folyamatnak általános egyenlete B. Marinček szerint:



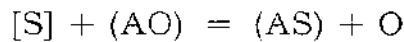
Ha ez az A bonyolult, vasban nem oldható anyag, mely legtöbbször valamilyen fénoxid, akkor csak a kén tartalommal tud reagálni és az ismert  $L_s$  értelmében a salakba fog átmenni. Ez a folyamat a tipikus salakos kéntelenítés. Ilyen kéntelenítés az előzőekben termodinamikai szempontból jó eredményt mutató CaO-s acélnyersvas kéntelenítés.

A fent vázolt Marinchek-reakció egyensúlyi állandója:

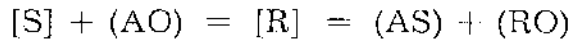
$$\lg K = -\frac{G^\circ}{4,575} - \lg \frac{a_{(AS)}}{a_{[AS]} \cdot a_A}$$

A kéntelenítés tehát termodinamikai szempontból függ a reakció entalpiájától ( $H$ ), a vasban oldott kén aktivitásától ( $a_S$ ), az A anyag aktivitásától ( $a_A$ ) és az AS anyag aktivitásától ( $a_{AS}$ ). A salakmentes kéntelenítésnél, ahol ugyanis az A anyag nagyon jól oldódik a vasban, az AS aktivitása természetesen: egy ( $a_{AS} = 1$ ).

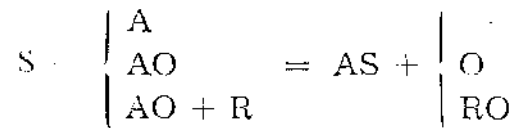
Ha a fentiek szerint az acélnyersvas salakos kéntelenítő anyaga egy fénoxid, akkor az egyenlet értelmében természetesen  $O_2$  válik szabaddá:



Az oxigén aktív anyag lévén, ezen a hőmérsékleten egy másik anyaggal is egyesülhet, az alábbi reakció értelmében:



Az R itt egy oxigénnel vegyülő redukációs anyag. Így az összes lehetőségeket felmérve, egy általános egyenletet írhatunk fel:

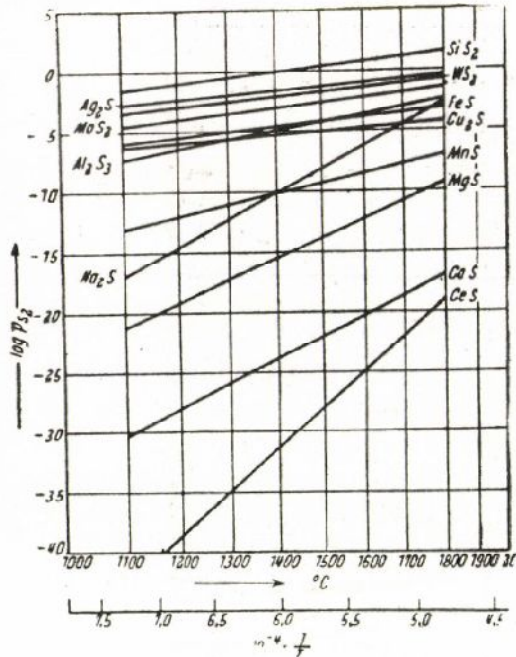


Ismeretes az a termodinamikai törvényszerűség, hogy egy rendszerben az összes lehetséges vegyületek közül azok a legállandóbbak, melyek termodinamikai normálpotenciája ( $G_T^\circ$ ) vagy más szóval *szabad energiája* a legnegatívabb. Így olyan fémek, amelyek szulfidjai stabilisabbak, mint az FeS, bizonyos kedvező esetekben képesek jó kéntelenítő hatást kifejteni. Több fém mutatkozott jó kéntelenítőnek, amikor szulfidképződési szabad energiájukat az acélgyártás hőintervallumában összehasonlítottuk.

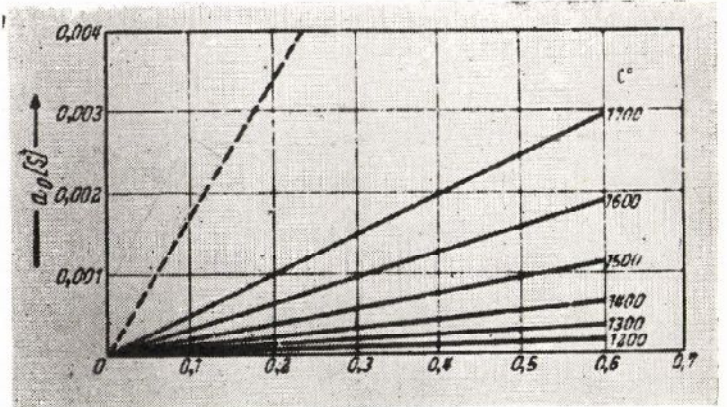
A különböző fémszulfidok stabilitását, ha a kén parciális, nyomása logaritmusának ( $\lg p_{S_2}$ ) és hőmértékletének függvényében vizsgáljuk, akkor kapjuk az alábbi egyenletet:

$$\lg p_{S_2} = -\frac{G^\circ}{4,575 \cdot T}$$

Az 1. ábra [3] összehasonlítja a különböző fémszulfidok eme tulajdonságát. Természetesen, minél negatívabb ez az érték, annál stabilisabb az illető fémszulfid. Az 1. ábrát, mint termodinamikai függvényt figyelembe véve, nem nehéz kialakítani a kéntelenítéshez használható anyagokat. *Ez a függvénykapcsolat mintegy bizonyítéka annak, hogy*



← 1. ábra



2. ábra

miért használunk a gyakorlatban Ca, Mn, Na, Si stb. elemeket a kén-telenítéshez.

A vasban oldott kén aktivitása követi a Henry-törvényt, mely szerint:

$$1/2 S_2 = S ; G^\circ = 31\,520 + 5,27 T$$

Ebből az egyenletből természetesen az

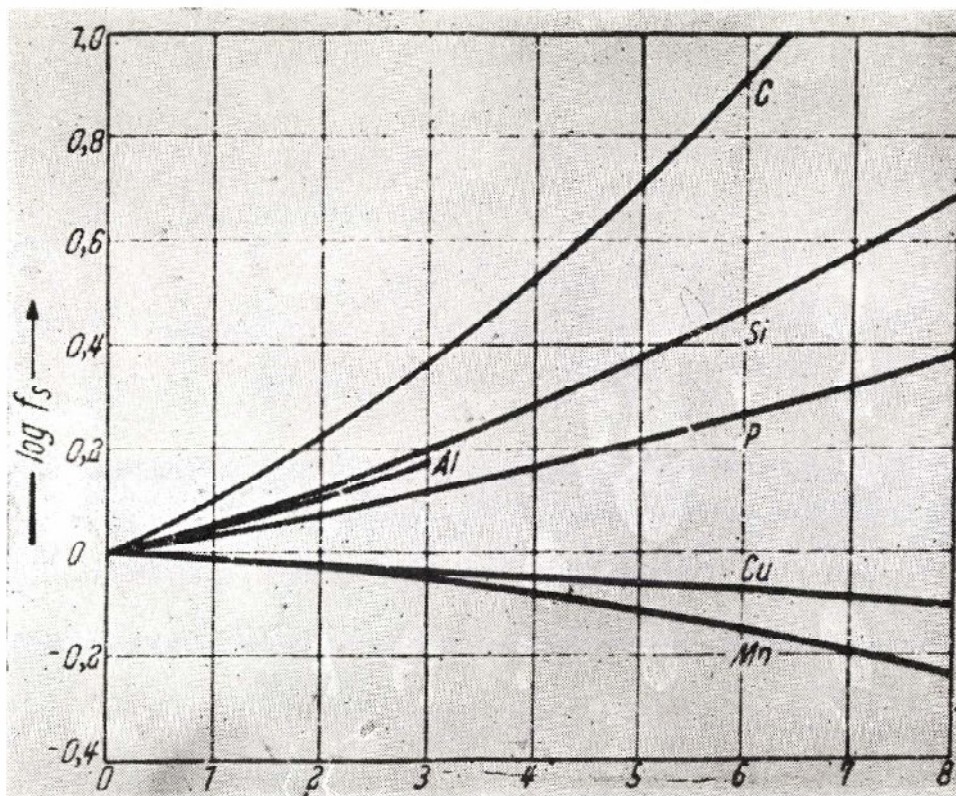
$$a_S = -\frac{6890}{T} + 1,152$$

képlet alakul ki, mely nem más, mint az  $a_S$  hőtől való függése.

Ha a  $\lg a_S$  értékeit különböző hőre és koncentrációra kiszámítjuk és diagrammba felvisszük, úgy a 2. ábrát kapjuk [3].

A 3. ábra [3] mutatja be a kénnek különböző fugacitási koeficiensét más ötvözetek jelenlétében. Az ábrából jól látható, hogy a nyersvas  $f_S$  értéke ötször-hatszor nagyobb, mint egy alacsony széntartalmú acélé. Ez a tény világosan mutatja, hogy milyen erősen befolyásolható az olvadékban feloldott kén viselkedése más elem esetében. Az összes hozagelemek közül a kén aktivitására vonatkozóan a C és Si hatását vizsgáljuk meg és egyben bebizonyítjuk, hogy miért könnyebb a nyersvasban való kén-telenítés, mint az acélban.

A kén kivonásának lehetőségét a fenti megszorítás alapján, most egy Fe-Si ötvözet rendszerben vizsgáljuk. E termodinamikai vizsgálatnál az  $f_S$  jelölje a kén aktivitási együtthatóját az egyszerű Fe-S rendszerben adott S% aránynál és  $F_S$  jelölje a tényleges értéket az Fe-S-Si ternérötvözetben. E mennyiségek aránya  $f_S/F_S$  adott Si% mellett legyen  $f_S^{Si}$ . Ezek az adatok lehetővé teszik a kén folyékony nyersvasban való



3. ábra

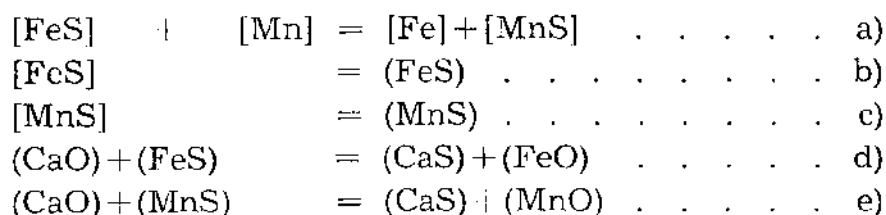
redukciójának az összehasonlítását a folyékony acélban való redukcióval. Több hozagelemet tartalmazó fürdő kénjének az aktivitási együtthatóját felbecsülhetjük, ha összeadjuk a  $\lg F_s/f_s$  egyedi értékeit. Pl. tételezzük fel, hogy egy folyékony nyersvas adag: 0,05% S-et, 1% Si-ot, 5% C-et és 2% Mn-t tartalmaz. A  $\lg f_s$  és  $\lg F_s/f_s$  értékei az összefüggés szerint a következők:

0,05 % S-nél	$\lg f_s = 0,00$
1 % Si-nál	$\lg f_s = 0,07$
5 % C-nél	$\lg f_s^C = 0,72$
2 % Mn-nál	$\lg f_s^{Mn} = 0,05$

Összesen:  $\lg F_s = + 0,74$

Az eredmény az, hogy az  $F_s$  egy ilyen fémbe 5,5 értékű. Ez azt jelenti, hogy az S ebben a nyersvasban 5,5-szer akkora aktivitású. Vagy másképp értékelve, felszabadulási nyomása 5,5-szer akkora, mint amennyi lenne egy olyan fürdőben, melyben csak Fe és S lenne található ugyanilyen százalékban és ugyanilyen hőmértékleten. Ez az egyik igen határozó oka annak, hogy miért távolítható el a kén könnyebben a nyersvasból, mint az acéلبól. A másik oka ennek a salak és a nyersvas közötti reakciók természete.

A salakhatásos kéntelenítés esetében S-M eljárásnál Fe, Mn és Ca jelenlétében az alábbi reakciók mehetnek végbe.



Ha a d) és e) egyenletekben az egyensúlyi konstans  $k_1$  és  $k_2$  jelöléssel látjuk el, akkor kapjuk, hogy:

$$\frac{[\text{MnS}] + [\text{FeS}]}{(\text{CaS})} = \frac{1}{\text{CaO}} \left( \frac{(\text{FeO})}{k_1 \cdot L_{\text{FeS}}} + \frac{(\text{MnO})}{k_2 \cdot L_{\text{MnS}}} \right)$$

Így a továbbiakban kapjuk, hogy:

$$[\text{Fe}] + (\text{MnO}) = (\text{FeO}) + [\text{Mn}] \quad k_{\text{Mn}} = \frac{(\text{MnO})}{(\text{FeO}) \cdot [\text{Mn}]}$$

Mivel az Fe közel állandó marad végig, így az egyenlet az alábbiak szerint alakul:

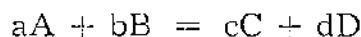
$$\frac{[\text{Mn}] + [\text{FeS}]}{(\text{CaS})} = \frac{(\text{FeO})}{(\text{CaO})} \cdot L_{\text{FeO}} \left( \frac{1}{k_1 \cdot L_{\text{FeS}}} + \frac{[\text{Mn}]}{k_2 \cdot L_{\text{MnS}} \cdot k_{\text{Mn}}} \right)$$

Ahol  $L_{\text{FeS}}$  és  $L_{\text{MnS}}$  a b) és c) reakciók egyensúlyi konstansai, vagy az FeS és MnS parciális együtthatói. Ha az Mn-tartalom alacsony, akkor úgy alakul a helyzet, hogy:

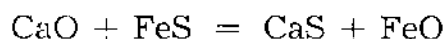
$$\frac{(\text{CaS})}{[\text{FeS}]} = K \frac{(\text{CaO})}{[\text{FeO}]}$$

*Az én általam vizsgált eset pontosan ennek az állapotnak felel meg, mivel hazai Mn-szegény nyersvasat használok az acélgyártáshoz. (Mn kb. 1,5%, vagy ez alatt és a kén: 0,3 - 0,6% között.)*

A d) reakció normál szabad energiája ( $F_T$ ) kiszámítható az FeO, FeS, CaO és FeS normál képződési energiákból az alábbi séma szerint:



$$\Delta F_T = (c F_T^C + d F_T^D) - (a F_T^A + b F_T^B)$$



$$\Delta F_T = (F_T^{\text{CaS}} + F_T^{\text{FeO}}) - (F_T^{\text{CaO}} + F_T^{\text{FeS}})$$

Az értékeknek a behelyettesítésével megkapjuk a normál szabad energiát, egy meghatározott hőmérsékletre. Ebből az egyensúlyi kons-



tanst is meg tudjuk határozni. Természetesen a reakció iránya ugyanígy, a szabad entalpiából is kifejezhető. Ha az így kapott  $F_T$  és  $G_T$  értékei a kijelölt művelet elvégzése után, negatív eredményt adnak, *akkor ez önként végbemenő reakció*. Ha az eredmény pozitív lenne, akkor a reakció csak *külső munka árán mehet végbe*. Az előbb említett negatív eredmény csak akkor következhet be, ha a reakcióban résztvevő tagok  $F_T$  és  $G_T$  értékei megfelelő negativitással bírnak. Ez pedig csak úgy állhat elő, ha a  $H$  (entalpia) negatív, vagy a  $T \cdot dS$  szorzat értéke nagy, aminek a feltétele a magas hőmérséklet, vagy az alacsony entrópia ( $S$ ) érték.

Ugyanis:  $F = U - T \cdot S$  és  $G = H - T \cdot S$

A mi esetünkben az előbb jelzett anyagok (CaO, FeS, CaS és FeO) termodinamikai potenciál értékeit kiszámítva, és az alábbi reakciókba behelyettesítve, az acélgyártás hőmérsékletén (1600°C vagy 1873°K) kapjuk, hogy:

$$\Delta G_{1873} = (\Delta G_{1873}^{\text{CaS}} + \Delta G_{1873}^{\text{FeO}}) - (\Delta G_{1873}^{\text{CaO}} + \Delta G_{1873}^{\text{FeS}})$$

$$\Delta G_{1873}^{\text{CaS}} = -114\,500 + 4,7 \cdot 1873 = -105\,697 \text{ g-cal/g-mól}$$

$$\Delta G_{1873}^{\text{FeO}} = -62\,050 + 14,95 \cdot 1873 = -34\,015 \text{ g-cal/g-mól}$$

$$\Delta G_{1873}^{\text{CaO}} = -153\,550 - 25,64 \cdot 1873 = -105\,450 \text{ g-cal/g-mól}$$

$$\Delta G_{1873}^{\text{FeS}} = -22\,900 - 5,35 \cdot 1873 = -32\,900 \text{ g-cal/g-mól}$$

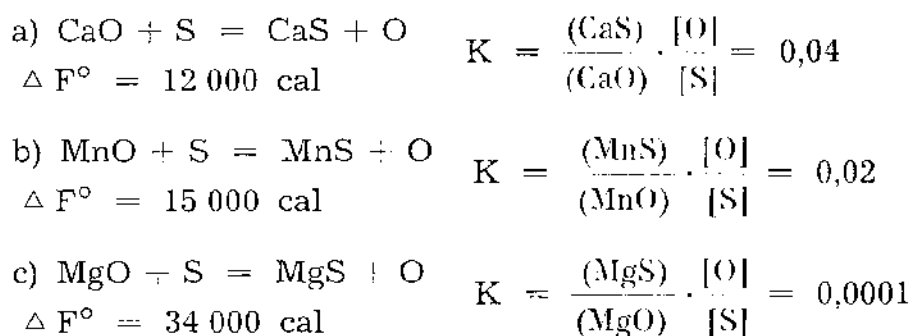

---


$$\Delta G_{1873} = (-105\,697 - 34\,015) - (-105\,450 - 32\,920)$$

$$G_{1873} = -1342 \text{ g-kal/g-mól}$$

Tehát ez a reakció önmagától is lejátszódik az acélgyártás hőmérsékletén.

Az általában számításba jövő oxidoknak a jelentősége lényeges a kéntelenítésnél, és ezért összefoglalóan, az alábbi szabad energia változások ( $\Delta F^\circ$ ) és egyensúlyi állandók számításai alapját 1600 °C-on mutatom be. (A zárójelben levő kifejezések jelölik az aktivitást.)



Ezek az eredmények azt mutatják, hogy a bázikus oxidok általi kéntelenítés az oxidok nagy koncentrációját és a fürdőben levő oxigén igen

alacsony koncentrációját kívánja meg. A fenti egyenletek utalnak a CaO és MnO nagyobb és erősebb, az MgO sokkal gyengébb kéntelenítő hatására.

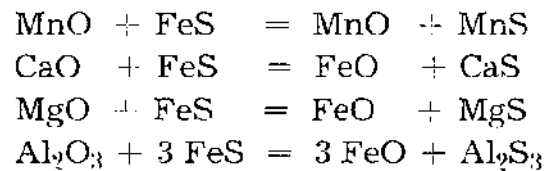
Más oldalról megközelítve a kérdést, ha feltételezzük, hogy a fém-ben oldott FeS először a salakba megy át, úgy ennek a viszonyát az eloszlási állandó értéke határozza meg. Eszerint:

$$L = (\text{FeS})/[\text{FeS}]$$

Ha feltételezzük, hogy az acélban az összes kén FeS alakban van jelen, akkor leírhatjuk, hogy:

$$L = \frac{(\text{FeS})}{88/32 [\Sigma \text{S}]} = 0,36 \frac{(\text{FeS})}{[\Sigma \text{S}]}$$

A salakba jutott FeS-t az ott található fénoxidok a következő egyenle-tek szerint oxidálják:



Ezeknek a reakcióknak az egyensúlyi állandóit az alábbiak szerint írhat-juk fel:

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{(\text{FeO}) \cdot (\text{MnS})}{(\text{MnO}) \cdot [\Sigma \text{S}]} & K_2 &= \frac{(\text{FeO}) \cdot (\text{CaS})}{(\text{CaO}) \cdot [\Sigma \text{S}]} \\ K_3 &= \frac{(\text{FeO}) \cdot (\text{MgS})}{(\text{MgO}) \cdot [\Sigma \text{S}]} & K_4 &= \frac{(\text{FeO})^3 \cdot (\text{Al}_2\text{S}_3)}{(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot [\Sigma \text{S}]} \end{aligned}$$

Mivel a salakok elemzésénél az összes fémtartalmat meghatároztuk, ez pedig természetesen a szulfidok kéntartalmával van összefüggésben. Így az összes kén:

$$[\Sigma \text{S}] = 0,36 (\text{FeS}) + 0,37 (\text{MnS}) + 0,44 (\text{CaS}) + 0,57 (\text{MgS}) + 0,64 (\text{Al}_2\text{S}_3)$$

Ha ebben az egyenletben a fémszulfid koncentrációknak az eloszlási állandókból, illetőleg az egyensúlyi állandókból kifejezett értékeit be-helyettesítjük, akkor megkapjuk, hogy:

$$\begin{aligned} [\Sigma \text{S}] &= L \cdot [\Sigma \text{S}] + 0,37 K_1 \frac{(\text{MnO})}{(\text{FeO})} [\Sigma \text{S}] + 0,44 K_2 \frac{(\text{CaO})}{(\text{FeO})} [\Sigma \text{S}] + \\ &+ 0,57 K_3 \frac{(\text{MgO})}{(\text{FeO})} [\Sigma \text{S}] + 0,64 K_4 \frac{(\text{Al}_2\text{O}_3)}{(\text{FeO})^3} [\Sigma]^3 + \dots \end{aligned}$$

ebből:

$$\frac{[\Sigma \text{S}]}{[\Sigma \text{S}]} = L + \frac{1}{(\text{FeO})} (K_1' \cdot (\text{MnO}) + K_2' \cdot (\text{CaO}) + K_3' \cdot (\text{MgO}) + \dots)$$

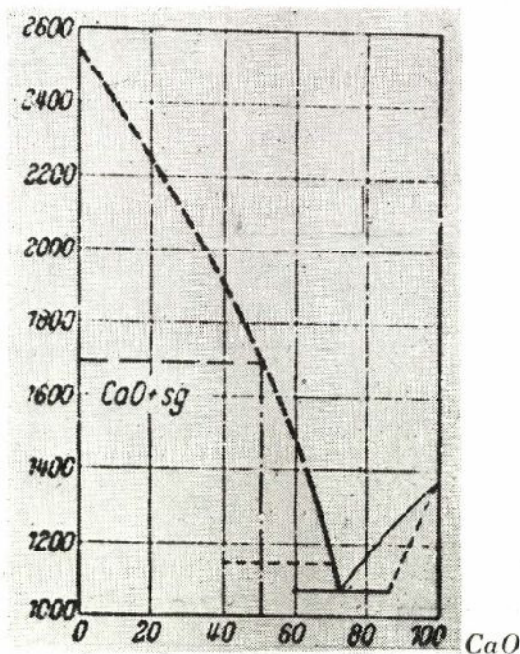
Ebben az egyenletben a  $K_1' = 0,37 \cdot K_1$  és ehhez hasonlóan alakulnak a többi  $K'$  értékek.

Ez az összefüggés azt mutatja, hogy a salak és a fémfürdő tartalmának a viszonya annál nagyobb szám, tehát a kéntelenítés annál nagyobb méretű, minél több  $MnO$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  és  $Al_2O_3$  van a rendszerben és minél kevesebb  $FeO$ .

E téma végső kiértékelése előtt szólni kívánok az alábbi salakösszetételi problémáról fizikai-kémiai alapon, mely erős befolyással van a legfontosabb tényező, vagyis a  $CaO$  aktivitására ( $a_{CaO}$ ):

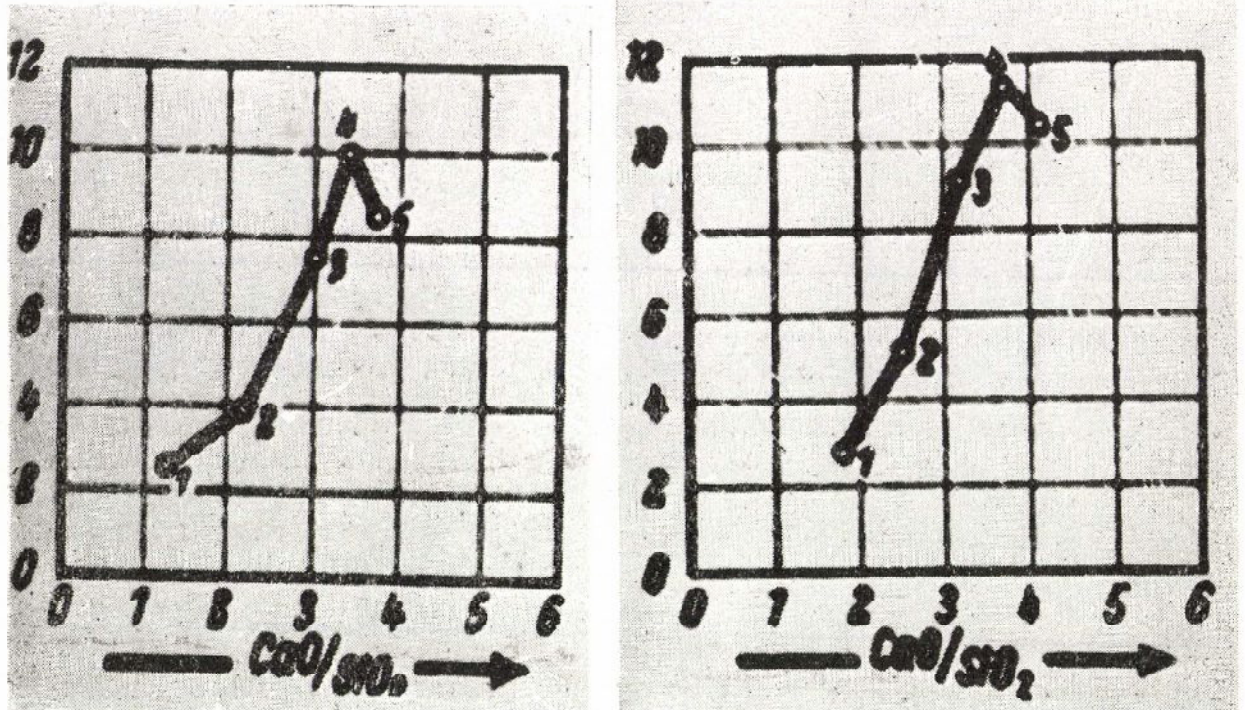
- A kéntelenítés függ a salakban levő  $CaO$  és  $FeO$  aktivitásának viszonyától. Erre az aktivitási tényezőre a salakösszetétel befolyással van. Az ismert meszes kéntelenítés egyenlete szerint a kéntelenítés termodinamikai szempontból annál jobban megy végbe, minél kisebb az  $a_{FeO}$  az  $a_{CaO}$  értékével szemben a salakban.
- Az ideális salak természetesen a tiszta  $CaO$  salak lenne (op.  $2580^\circ C$ ). Ez a magas op. miatt nem jöhet számításba. (Ennek aktivitás-értéke = 1.) Felmerül az a kérdés, hogy lehet-e S-M eljárásnál olyan salakrendszert létrehozni, mely a tiszta mészsalak reakcióképességével bírna?

Egy S-M salaknak általában három fontos tényezője van:  $CaO$ ,  $SiO_2$  és  $FeO$ . Ezek így egy ternér-rendszert alkotnak és ha ebben feltüntetjük az olvasztásnál beálló cc. változásokat, úgy a koncentrációs utak az Fe Osarok felé tendálnak ( $FeO$ -ban dús salak). Egy kvázi-binér rendszerben ( $CaO$ - $FeO$ ) az acélgyártás hőmérsékletén a  $CaO$ -tartalom eléri az 50 százalékot is. Ennél a koncentrációnál a  $CaO$ - $FeO$  salak éppen telítve van  $CaO$ -val,  $1700^\circ C$ -on (4. ábra [4]). Így belátható, hogy az S-M kemencében a salakvezetésnél a salakoknak mészben való telítése, és ezzel a salakban oldott mésznek a lehető legnagyobb aktivitása elérhető.



4. ábra

- A  $CaO$ -ban való telítés után a salak  $a_{CaO}$  állandó marad, de az  $a_{FeO}$  értéke nő. Ez a kéntelenítést, sajnos, rontja. A legoptimálisabb kéntelenítést akkor lehet várni, amikor az  $a_{CaO}$  maximá-



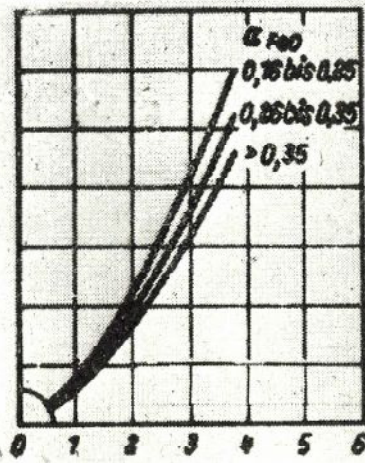
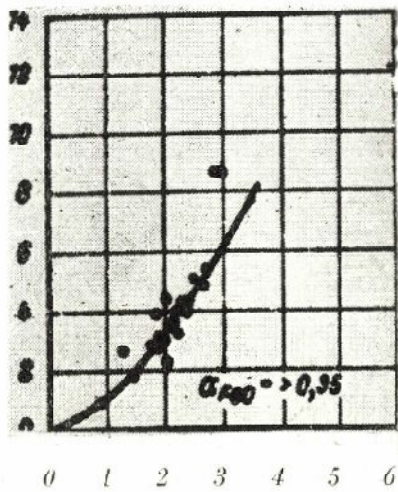
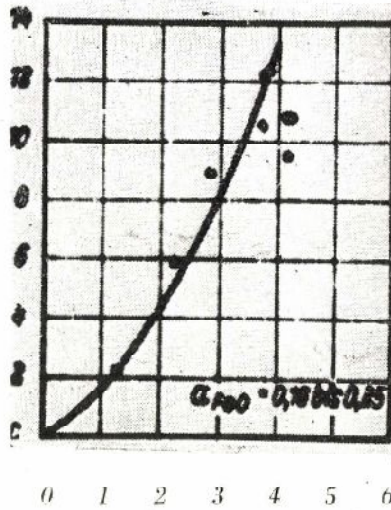
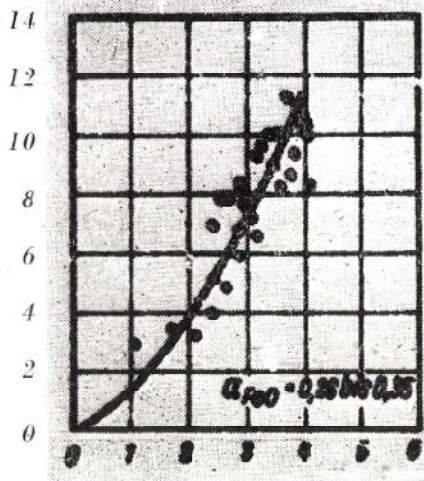
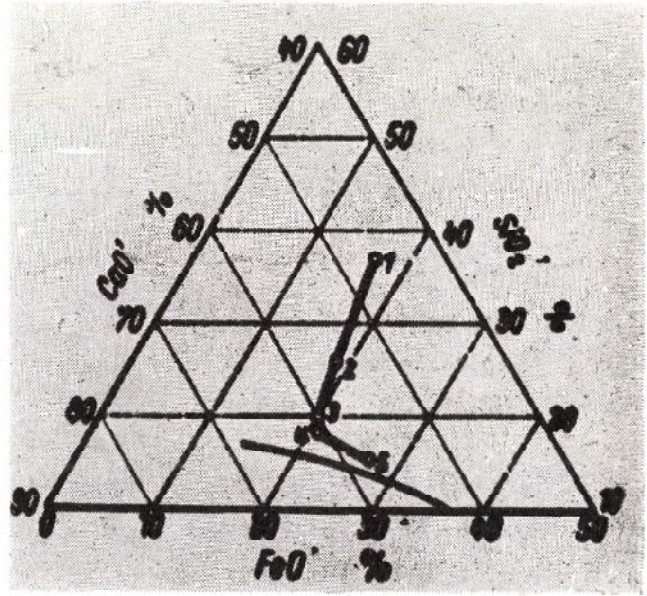
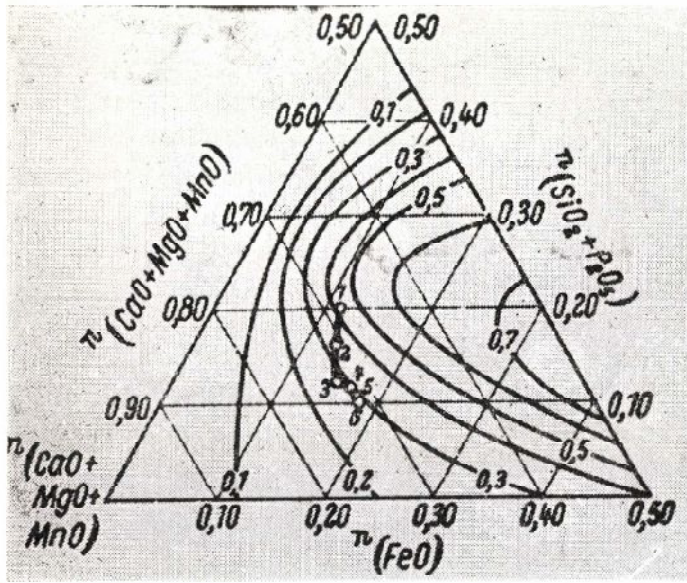
5. ábra

lis étéket az  $a_{FeO}$  minimális értéknél mutatja. Ez a legjobb érték az adatok szerint a  $CaO : SiO_2 = 4$  aránynál van (5. ábra [5]). Megjegyzendő, hogy amíg a salak  $CaO$ -tartalma a telítési határt el nem éri, és adagoljuk a  $CaO$ -t, a jelenlevő és növekvő  $FeO$ -tartalom a salakban a  $SiO_2$ -t megköti és annak cc-ját csökkenti. Ezáltal fokozza az  $a_{CaO}$  értékét. Ez az állapot érthetően csak a  $CaO$  telítéséig tart. A telítéssel természetesen erősen romlik az  $a_{CaO}$  értéke.

- d) Az  $a_{CaO}$  értéke igen különböző lehet azonos bázicitás mellett is. A 6. ábra mutatja [5] ezeket az értékeket az  $(S)/[S]$ -re vonatkozóan. Ez a tény újra megerősíti, hogy a S-M acél kéntelenítésének legjobb fegyvere a salakban oldott  $CaO$  magas aktivitása.

A Siemens—Martin acélgyártási eljárás kéntelenítésével kapcsolatban termodinamikai szempontból az alábbiakat jegyzem meg összefoglalóan:

1. Magas és szabad  $CaO$ -tartalom.
2. Az acél vagy salak alacsony  $FeO$ -tartalma.
3. A salak erős bázicitása. Ez mind a régi, mind az új ionos salakelmélet alapján igen fontos. Ugyanis az ionos salakelmélet azt bizonyítja, hogy a kén a salakban, a salakból az oxigén a fűr-



6. ábra

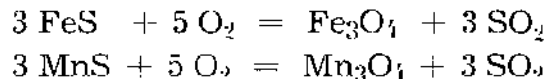
dőbe megy át. Továbbá a szabad CaO-tartalom vagy bázicitás mértékéül a szabad OH anionok aktivitása szolgál, és minden olyan anyag, mely ezt növeli, az bázikus. Ez a fogalmazás észszerűnek látszik, különösen akkor, ha arra gondolunk, hogy a vizes oldatok bázicitásának kritériuma az OH anionok aktivitása.

E téma befejezéseként itt ki kell hangsúlyoznom, hogy e tárgyalásmódnál az állapotokat szigorúan csak egyensúlyi feltételekre és csak ideális körülményekre vonatkoztattam. Habár a bázikus S-M kemencék salak vas reakciójánál igen gyakran teljesül ez a feltétel, azonban az aadatok messze vannak az ideális állapottól, s ennél fogva nem lepődhetünk meg, ha az egyensúlyi tényezők nem állandók. Ezért használják a szakirodalomban több helyen a  $K =$  konstans elnevezés helyett az *egyensúlyi arány kifejezést*.

## II. A kéntelenítés termodinamikája az L—D eljárás folyamán

Ennek az eljárásnak az a lényege, hogy az oxigén a folyékony nyersvasba egy függőleges csövön keresztül fúvatódik. Az oxigénsugár egy keverődésen megy keresztül, ezért minden irányban azonos mennyiségű oxigént tud mindenfelé biztosítani.

Ez a nagymennyiségű oxigén egy nagyon intenzív *oxidáló zónát* képes biztosítani, ahol az FeS és MnS az alábbi reakcióba lép az oxigénnel:



A reakciókból látható, hogy a kén egy része a salakból, valamint a fémből a salakba  $\text{SO}_2$  alakban eltávozik. Az ismertett kénoxidációs folyamat mechanizmusa az általában alkalmazott acélgyártási eljárásra vonatkozik. A mi esetünkben a folyamat jellege erősen eltér és fennáll annak a lehetősége, hogy a kén oxidációs folyamata közvetlen a fémben, a fém és az oxigén érintkezési felületén megy végbe.

Ismeretes, hogy a kén az adag kikészítése folyamán egész sor vegyületet alkothat:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CS}_2$  és  $\text{SO}$ . A szabad energia átszámítása ezen vegyületeknél 1600 C°-on a következő értékeket mutatja:

$$\begin{aligned} \Delta F_{\text{SO}_2} &= - 5\,735,22 \text{ g-kal/g-mól} \\ \Delta F_{\text{CS}_2} &= - 9\,061,25 \text{ g-kal/g-mól} \\ \Delta F_{\text{SO}} &= - 53\,987,1 \text{ g-kal/g-mól} \end{aligned}$$

Innen ered, hogy oxidációs folyamat alkalmazásával zömében  $\text{SO}_2$  keletkezik. Az  $\text{SO}_2$  és  $\text{CO}$  szabad energiájának összehasonlításából ered, hogy a  $\text{CO}$  redukálóként hat az  $\text{SO}_2$ -re, mely egyben oka is annak, hogy a kéntelenítés folyamata lelassul, amikor a karbon nagy sebességgel

alakul át. Az  $\text{SO}_2$  folyamatosága az adagkészítés folyamára ellenőrizhető a reakció konstansának számítása alapján:

$$\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$$

$$\lg K_s = \lg \frac{p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{O}_2} \cdot a_s} - \frac{11\,991}{T} = 2,63$$

A  $K$  értéke a folyamat hőmérsékletétől igen nagy mértékben függ, mely rámutat az  $\text{SO}_2$  fémekben való tartós stabilitására.

A kohászati folyamatok itt két-három periódusból állanak:

- I. E periódus jelleme, hogy a C, Si és Mn együtt ég ki és az Si és Mn oxidációja jellemző.
- II. Itt egyáltalán nem jelentős a C és Fe kiégése, csak a Si és Mn-é.
- III. E periódusban kis szénoxidáció és jelentős mértékű oxidáció folyik le.

A kéntelenítésre hatással van a hőmérséklet is. Az  $\text{SO}_2$  keletkezésének szabad energia változásából látható, hogy a hő változása kevésbé befolyásolja a reakciót. Erre mutat az alábbi táblázat:

	$\Delta F^\circ = \Delta H - \Delta T \cdot S$	
	$\text{SO}_2$	CO
1430 °C:	—56 918,1	—62 500,6
1500 °C:	—55 710,8	—63 914,6
1600 °C:	—53 937,1	—65 934,6

A termodinamikai megfontolások alapján az alábbi következtetésekre jutunk:

1. Az L-D acélgyártási eljárás a kéntelenítés hatásfokát is növeli a gázfázison keresztül a legkülönbözőbb kéntartalmú anyagoknál.
2. A kénvegyületek közül, melyek az adagkészítés folyamán keletkezhetnek, legfeltételezhetőbb az, hogy a kén kéndioxid alakjában távozik.
3. A kéntelenítési folyamat sebessége függvénye a karbon oxidációs folyamat sebességének. Ennek a törvényszerűségnek kivétel nélkül minden adag megfelel. A kéntelenítés mértéke normális hőmérséklet tartás mellett, az össz kénmennyiséghez képest, a periódusok szerint a következő:

I. periódus:	40 --50 %
II. periódus:	12—15 %
III. periódus:	7—12 %
IV. periódus:	18—30 %

4. A kéntelenítés folyamatának abszolút átlagos sebessége annál nagyobb, minél nagyobb a betét kéntartalma. Ez kirívóan észrevehető az adagkészítés első és utolsó periodusaiban.
5. A folyékony adag hőmérsékletváltozása a kéntelenítés folyamatára közvetlen hatást nem gyakorol. Közvetett hatása viszont igen nagy, mivel ez határozza meg a szén oxidációs folyamatának feltételeit.

#### JEGYZET ÉS IRODALOM

- [1] IRON and STEEL. Vol. XXIII. No. 7. June 1950. pp. 279—283. Basic Steel-making. A Survey of the Physikal Chemistry of Sulfur. By. CFA Shanahan.
- [2] IRON and STEEL Journal of the Lusstute May 1950. pp. 66—71. Thermodynamic Aspects of the Movement of Sulfur; between Gas and Slag in the Basic — Open — Heart Process.
- [3] STAHL und EISEN 1957, No. 5. 291—293.
- [4] STAHL und EISEN 1959, No.13. 815—816.
- [5] STAHL und EISEN 1959, No. 13. 926—933.
- [6] STAHL und EISEN 1958, No. 1. 27—34.